Ueber

Nitrosobasen

des

m-Oxydiphenylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich - Alexanders - Universität

zu

Erlangen

von

Georg Kolb

aus Ammerndorf.

RATIBOR.
Druck von F. Schmeer & Söhne.
1891.

Ueber

Nitrosobasen

des

m-Oxydiphenylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich - Alexanders - Universität

zu

Erlangen

von

Georg Kolb

aus Ammerndorf.

RATIBOR.
Druck von F. Schmeer & Söhne.
1891.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0064

I.

Ueber m-Oxymethyldiphenylamin.

A. Calm[1]) hat durch Condensation von Resorcin und Anilin das m-Oxydiphenylamin erhalten und verschiedene Salze desselben beschrieben. Durch Destillation mit Zinkstaub reducierte Calm das m-Oxydiphenylamin zu Diphenylamin. Durch Herrn Professor O. Fischer wurde ich nun veranlasst, sowohl den Imid- als auch den Hydroxylwasserstoff im m-Oxydiphenylamin durch Methylgruppen zu substituieren, und diese Körper namentlich in ihrem Verhalten zu salpetriger Säure zu untersuchen.

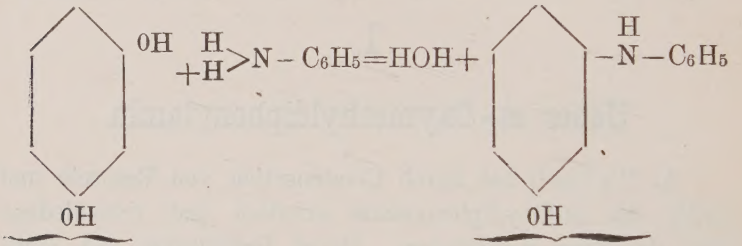
Gewinnung von m-Oxydiphenylamin.

Das m-Oxydiphenylamin wurde nach der von Calm angegebenen Methode dargestellt. 1 Mol. Resorcin wurde mit 4 Mol. Anilin und 2 Mol. entwässertem Chlorcalcium im geschlossenen Rohr acht Stunden lang auf 260—270° erhitzt. Das mit Chlorcalciumstücken durchsetzte Reaktionsgemisch wurde in conc. Salzsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und die salzsaure Lösung in Wasser gegossen. Durch dieses Verfahren gelingt die Trennung vom sekundären Reaktionsprodukte, dem Diphenylamin. Hierauf

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. XVI. 2790.

wurde filtriert und das Filtrat durch Sodalösung neutralisiert, bis ein dauernder Niederschlag blieb. Nun versetzte ich mit einer conc. Lösung von Natriumacetat, wodurch ich die Abscheidung des m-Oxydiphenylamins in schönen, nur schwach rötlich gefärbten Blättchen bewirkte, welche abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet wurden. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren eine sehr gute.

Die Bildung des m-Oxydiphenylamis aus Resorcin und Anilin erfolgt nach der Gleichung:



Resorcin. m-Oxydiphenylamin.

m-Oxymethyldiphenylamin.

1 Mol. m-Oxydiphenylamin wurde in Methylalkohol gelöst und mit 1 Mol. Jodmethyl einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt; dabei erfolgte keine Einwirkung, da sich das m-Oxydiphenylamin in unveränderter Form vorfand.

Ich erhitzte nun beide Körper im zugeschmolzenen Rohr fünf Stunden lang im Wasserbade und goss dann die Lösung in Wasser; es erfolgte die Abscheidung eines dunkelgrünen Oeles, welches mit Aether extrahiert wurde. Die intensiv gefärbte ätherische Lösung wurde längere Zeit in der Kälte mit fein pulverisierter, gereinigter Tierkohle digeriert, wodurch vollständige Entfärbung eintrat. Die Lösung wurde nun mit kohlensaurem Kalium scharf getrocknet und dann der Aether abdestilliert. Ich erhielt als Rückstand ein helles, klares Oel, welches in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrte. Der Körper teilt in dieser Beziehung die Eigenschaft des Methyl- und Aethyldiphenylamins.

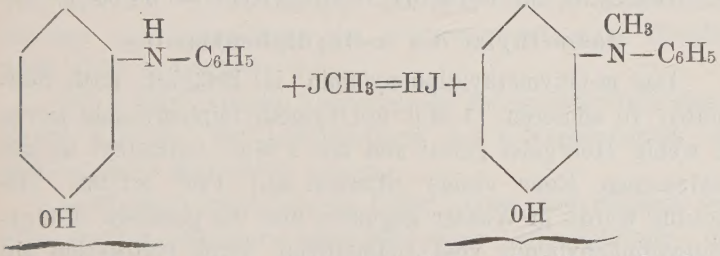
Das m-Oxymethyldiphenylamin besitzt den charakteristischen Geruch des Dimethylanilins; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin, unlöslich in verdünnten Säuren. Durch Eintragen in Aetzalkalien bilden sich die Alkalisalze, welche als Phenole aufzufassen sind.

Das m-Oxymethyldiphenylamin bildet im wasserfreien Zustande ein farbloses klares Oel, welches sich beim Stehen an der Luft grün färbt. Auch die Lösungen des Körpers färben sich ungemein leicht und intensiv, besonders beim Erwärmen.

Der Körper lässt sich selbst im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillieren.

Versetzt man die ätherische Lösung des m-Oxymethyldiphenylamins mit alkoholischer Salzsäure, so erhält man das Chlorhydrat in weissen, äusserst hykroskopischen Krystallen, welche sehr schnell verharzen.

Die Reaktion zwischen m-Oxydiphenylamin und Jodmethyl erfolgt nach der Gleichung:



m-Oxydiphenylamin + m-Oxymethyldiphenylamin.

Analyse:

0,3324 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,9511 gr CO_2 entsprechend 0,2594 gr C = 78,04 %; 0,2080 gr H_2O entspr. 0,0231 gr H = 6,95 %

0'5086 gr Substanz gab 33,4 ccm feuchten Stickstoff bei 14° Cels. und 736 mm Luftdruck = 7,26 %.

Berechnet für $C_6H_4(OH)NCH_3C_6H_5$:		Gefunden:
C	78,39	78,04
H	6,53	6,95
N	7,04	7,26
O	8,04	

Jodwasserstoffsaures Salz.

Verdampft man nach der Extraktion des m-Oxymethyldiphenylamis mit Aether die rückständige wässrige Lösung auf dem Wasserbade, so erhält man nadelförmige Krystalle, welche durch Jod stark rot gefärbt sind. Durch Aufstreichen auf den Thonteller und wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser werden die Krystalle vollständig weiss erhalten. Der Körper ist in Aether unlöslich, leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch kohlensaures Natron zersetzt.

Die Ausbeute ist eine sehr geringe.

0,2414 gr Substanz gab 0,1720 gr AgJ entsprechend 0,0929 gr Jod = 38,84%.

Berechnet für $C_6H_4(OH)NCH_3C_6H_5HJ$ = 38,84%.

Jodmethylat des m-Oxydiphenylamins.

Das m-Oxymethyldiphenylamin ist befähigt, noch Jodmethyl zu addieren. 1 Mol. m-Oxymethyldiphenylamin wurde in wenig Holzgeist gelöst und mit 2 Mol. Jodmethyl im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 140° erhitzt. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und das gebildete m-Oxymethyldiphenylamin vom Jodmethylat durch Extraktion mit Aether getrennt. Aus der wässrigen Lösung erhält man durch Eindampfen weisse, prismatische Krystalle, welche in Alkohol und Aether unlöslich sind. Durch Alkalien wird der Körper in wässriger Lösung nicht gefällt. Beim Erhitzen erfolgt gegen 220 ° Zerfall in die beiden Komponenten.

Der Körper besitzt ein Mol. Krystallwasser, welches bei 100 ° ausgetrieben wird.

0,4303 gr Substanz gab 0,2946 gr AgJ entspr. 0,1592 gr J = 36,99 pCt.

Berechnet für $C_6H_4(OH)NCH_3C_6H_5CH_3J$ = 37,26 pCt.

1,6834 gr Substanz verloren bei 100° 0,086 gr Wasser entspr. 4,84 pCt., 1 Mol. Wasser entspricht 5,02 pCt.

p. Nitroso-m-oxymethyldiphenylamin.

O. Fischer und E. Hepp haben eine interessante molekulare Umlagerung gewisser Nitrosamine [1]) aromatischer Basen beobachtet, welche durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf die genannte Körperklasse erfolgt.

Dieser eigenartige Einfluss alkoholischer Chlorwasserstoffsäure wurde zuerst am Methylphenylnitrosamin gezeigt, welches leicht in p. Nitrosomethylanilinchlorhydrat überführbar ist.

Die Umlagerung kann auch durch alkoholische Bromwasserstoffsäure bewirkt werden, während conc. Schwefelsäure und Alkohol nur eine kleine Menge der Nitrosobase liefern.

O. Fischer und E. Hepp haben eine Reihe derartiger Umlagerungen von Nitrosaminen beobachtet; in allen Fällen trat die Nitrosogruppe des Nitrosamins in die Parastellung des Benzolkerns ein, vorausgesetzt, dass dieselbe noch nicht substituiert war.

Die α-Naphtylamin-Abkömmlinge folgen gleichfalls dieser Regel, während die Abkömmlinge des β-Naphtylamins ein abweichendes Verhalten zeigen.

β-Naphtyläthylnitrosamin liefert unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure zunächst einen Nikrosokörper, der dem äusseren Ansehen nach dem Nitrosodimethylanilin vollkommen entspricht; bei weiterer Einwirkung jedoch entsteht eine farblose Anhydrobase, das Aethenyl-α-β-naphtylendiamin.

Aus Tetrahydrochinolinnitrosamin wurde durch alkoholische Salzsäure ein Nitrosokörper erhalten, der bei der Reduktion Amidohydrochinolin lieferte. Nitrosoacetanilid und Nitrosobenzylanilin geben keine p. Nitrosoprodukte.

---

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. XIX. 2991 u. XX. 1247.

L. Kohler hat das Nitrosamin des m-Oxydiphenylamins nach dem Verfahren von O. Fischer und E. Hepp dargestellt und dasselbe der Einwirkung alkoholischer Salzsäure ausgesetzt, wodurch die Umwandlung in p. Nitrosooxydiphenylamin gelang. [1])

Im m-Oxymethyldiphenylamin kann nun die Nitrosogruppe am Stickstoffatom nicht mehr angreifen, da der Imidwasserstoff schon durch Methyl ersetzt ist. Es lässt sich nun voraussehen, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure bei Gegenwart von salpetriger Säure die Nitrosogruppe direkt in die Parastellung des Benzolkerns tritt. Das Experiment hat diese Voraussetzung bestätigt.

1 Gewichtsteil m-Oxymethyldiphenylamin wurde mit 20 pCt. Salzsäure versetzt und bis zur Lösung abs. Alkohol zugegeben. In das gutgekühlte Gemisch wurde die berechnete Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, unter beständigem Umrühren allmählig eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich sofort dunkelrot, und zugleich tritt eine schwache Erwärmung ein. Wird einige Zeit mit Eis gekühlt, so beginnt die Abscheidung von kleinen braun gefärbten Nädelchen des Paranitrosochlorhydrats, bald darauf erstarrt die Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Man lässt eine Stunde in der Kälte stehen, um die Abscheidung zu vervollständigen, und saugt dann das Salz ab. Die Krystalle werden zuerst mit 20 pCt. Salzsäure, dann mit einem Gemisch von Aether und Alkohol gut ausgewaschen.

Die Reaktion verläuft in glatter Weise. Die Menge des abgeschiedenen salzsauren p. Nitroso-m-oxymethyldiphenylamins entspricht der berechneten Ausbeute.

Der Körper entsteht auch durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure und Amylnitrit auf m-Oxymethyldiphenylamin, doch ist man bei dieser Reaktion leicht der Gefahr ausgesetzt, dass eine Verharzung des erstrebten Produktes

---

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. XXI. 908.

eintritt, während durch 20 pCt. Salzsäure, Alkohol und Natriumnitrit die Umlagerung ohne Komplikation erfolgt.

Das salzsaure p. Nitroso-m-Oxymethyldiphenylamin gibt an der Luft Salzsäure ab und färbt sich dunkelmoosgrün. Um zur freien Base zu gelangen, trägt man das Chlorhydrat in Sodalösung ein; die p. Nitrosobase scheidet sich dadurch in rot gefärbten krystallinischen Massen ab, die man abfiltriert, mit Wasser wäscht und aus Benzol oder Tuluol umkrystallisiert.

Beim Eintragen des salzsauren p. Nitroso-m-oxymethyldiphenylamins in Sodalösung löst sich ein Teil der p. Nitrosobase mit intensiv roter Farbe. Extrahiert man nach dem Abfiltrieren der gefüllten Base die Lösung mit Benzol und verdunstet nach dem Trocknen das Lösungsmittel, so wird die p. Nitrosobase in besonders schönen, hellroten Krystallen erhalten.

Die p. Nitrosobase des m-Oxymethyldiphenylamins bildet feine rote Nädelchen, welche gegen 118 ° schmelzen. Die Base ist unlöslich in Wasser, Aether und in kaltem abs. Alkohol. In der Wärme löst sich der Körper in Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol und Chloroform verhältnismässig leicht. Sämmtliche Lösungsmittel werden intensiv rot gefärbt. Auch in Natron- und Kalilauge, sowie in Ammoniak ist der Körper leicht löslich.

0,2835 gr Substanz gaben bei der Verbrennung:

0,7098 gr CO_2 entspr. 0,1936 gr C = 68,30 pCt.,

0,1350 gr H_2O entspr. 0,015 gr H = 5,28 pCt.,

0,1906 gr Substanz gab 21 ccm feuchten Stickstoff bei 14 ° Cels. und 736 mm Luftdruck = 12,54 pCt. N.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C 68,42,	68,30,
H 5,26,	5,28,
N 12,28,	12,54.
O 14,04.	

p. Amido-m-oxymethyldiphenylamin.

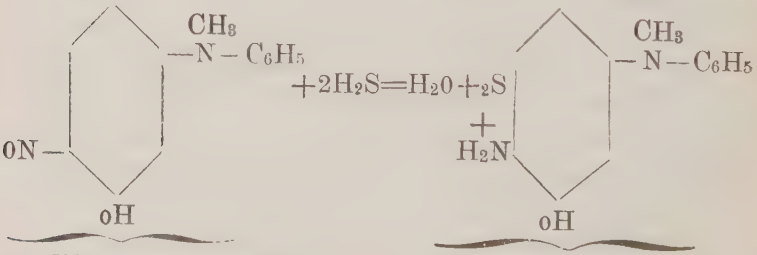
Die p. Nitrobase des m-Oxymethyldiphenylamins ist durch alkoholisches Schwefelammonium reduzierbar. Leitet man in die mit Ammoniakgas gesättigte Lösung der Base Schwefelwasserstoff ein, so erfolgt in kurzer Zeit Entfärbung. Giesst man nun die Lösung in heisses Wasser, so krystallisieren beim Erkalten perlmutterglänzende Blättchen aus. Schon beim Abfiltrieren färben sich diese blau; sind sie längere Zeit mit Luft und Licht in Berührung, so werden die Krystalle stahlblau, zuletzt dunkelblau. Durch Krystallisation aus Benzol, dem etwas Ligroin zugesetzt ist, werden sie wieder weiss erhalten.

Die p. Amido-m-oxymethyldiphenylaminbase ist leicht löslich in Aether und verd. Alkohol, etwas schwerer in Benzol und schwer löslich in Ligroin. Die mit etwas Salzsäure versetzte alkoholische Lösung der Base wird durch Ferrichlorid braun gefärbt.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 129 °. Die Base färbt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus stark blau.

Das p. Amido-m-oxymethyldiphenylamin kann auch als Phenyl-methyl-m-oxy-p-Phenylendiamin aufgefasst werden und teilt auch als solches die Unbeständigkeit der Phenylenderivate.

Reaktionsvorgang:



p. Nitroso-m-oxymethyldiphenylamin.

p. Nitroso-m-oxymethyldiphenylamin.

Analyse:

0,2124 gr Substanz lieferten:
0,5648 gr $C0_2$ entspr. 0,1540 gr C = 72,50 pCt.
0,1250 gr H_20 entspr. 0,0139 gr H = 6,55 pCt.
0,1396 gr Substanz gab 16 ccm feuchten Stickstoff bei 15 ° C. und 735 mm Luftdruck = 12,98 pCt.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_20$:	Gefunden:
C 72,89,	72,50,
H 6,54,	6,55,
N 13,08,	12,98.
0 7,49.	

Dianilidochinonanil.

1 Gewichtsteil p. Nitroso-m-oxymethyldiphenylaminchlorhydrat wurde mit 4 Gewichtsteilen Anilin und 1 Gewichtsteil salzsaures Anilin drei Stunden lang auf dem Wasserbade in einem Kölbchen erhitzt. Die mit Anilin und salzsaurem Anilin durchsetzte Krystallmasse wurde zuerst mit heissem Wasser, dann mit verdünntem und schliesslich mit abs. Alkohol ausgewaschen. Das zurückbleibende Produkt wurde durch Krystallisation aus Alkohol oder Xylol in feinen braunen Nädelchen erhalten.

Dieser Körper erwies sich als identisch mit dem von Zincke [1]) und v. Hagen bei der Einwirkung von Anilin auf Chinon erhaltenen Dianilidobenzochinonanil. Den Schmelzpunkt fand ich bei 201 ° (Zincke u. v. Hagen bei 203—204 °).

Der Körper besitzt grosse Aehnlichkeit mit dem Azophenin, welches bei der Indulinschmelze so häufig auftritt. Löst man das Dianilidochinonanil in heissem Alkohol und lässt erkalten, so zeigen sich dieselben Krystallisationserscheinungen, wie beim Azophenin, dasselbe Schillern der Krystalle beim Bewegen der Lösung. Das Dianilidochinonanil teilt ferner mit dem Azophenin seine Unlöslichkeit in kaltem Alkohol und ist wie jenes leicht löslich in heissem Alkohol

und Chloroform. Mit conc. Schwefelsäure liefert indess der Körper keine violette Färbung, sondern eine blutrote.

0,2158 gr Substanz gaben bei der Verbrennung:
0,6236 gr $C0_2$ entspr. 0,1701 gr C = 78,82 pCt.,
0,1068 gr H_20 entspr. 0,0118 gr H = 5,47 pCt.,
0,1370 gr Substanz gab 14 ccm Stickstoff bei 18 ° Cels. und 735 mm Barometerstand = 11,39 pCt.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N_30$:	Gefunden:
C 78,90,	78,82,
H 5,20,	5,48,
N 11,50,	11,39.
O 4,40.	

Wie im Laufe der Untersuchung gezeigt wird, liefert das p. Nitroso - m - methoxydiphenylamin bei der Anilinschmelze Azophenin. Das von Kohler beschriebene Hydroxyazophenin aus p. Nitroso - m - oxydiphenylamin [1]) vom Schmelzpunkt 197 ° ist kein Hydroxyazophenin, sondern ebenfalls Dianilidochinonanil.

Diese analoge Entstehungsweise zweier so charakteristischer Körper mit anologen Eigenschaften machen einen innigen Zusammenhang mit einander wahrscheinlich. O. Fischer und E. Hepp haben diese Thatsache in bestimmter Form nachgewiesen.

Da ich das Gebiet des Azophenins betreten habe und im Laufe der Arbeit darauf zurückkomme, so soll an dieser Stelle ein Rückblick auf die Geschichte dieses interessanten Körpers geworfen werden. Das Azophenin wurde zuerst von Kimich [2]) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin und Nitrosophenol auf Anilin bei Gegenwart von Essigsäure erhalten. Kimich stellte die Formel $C_{36}H_{22}N_50$ auf. O. N. Witt fand die Entstehung des Azophenins aus Nitrosodiäthylanilin, sowie aus Amidoazobenzol und ähnlichen Azokörpern bei der Indulinschmelze. 1883 wies Witt nach,

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. XXI 909.
2) Ber. d. deutschen Ges. VIII 1028.

dass das Azophenin keinen Sauerstoff enthält, und stellte die Formel $C_{36}H_{29}N_5$ auf. Witt nimmt an, dass die Azopheninbildung und infolgedessen auch die Indulinbildung aus Nitrosokörpern lediglich ein Oxydationsprozess des Anilins sei, während Kimich die Ansicht vertrat, dass sich die Nitrosokörper bei der Reaktion beteiligen. Dass Kimich Sauerstoff im Molekül des Azophenins annahm, ist dadurch veranlasst, dass dieser Körper bei der Analyse sehr schwer verbrennt. O. Fischer und E. Hepp fanden, dass Nitrosodiphenylamin [1]) mit chlorwasserstoffsaurem Anilin und überschüssigem Anilin grosse Mengen von Azophenin liefert, dass ferner Nitrosomonomethyl- und äthylanilin in analoger Weise Azophenin bilden. Die beiden Forscher wiesen nun nach, dass dem Azophenin die Formel $C_{30}H_{24}N_4$ zukommt. [2])

O. Fischer und E. Hepp erhielten durch Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf Azophenin ein Anilidoäthoxybenzochinonanil [3]).

Dieser Körper erwies sich identisch mit dem von Zincke und v. Hagen durch Einwirkung von Schwefelsäure und Alkohol auf Dianilidobenzochinon erhaltenen Produkt. Der Zusammenhang des Azophenins mit dem Chinonanilid ist dadurch erwiesen. Der Prozess, welcher aus Nitrosophenol oder Nitrosodimethylanilin und ähnlichen Nitrosobasen zum Azophenin führt, ist der gleiche, wie der aus Anilin und Chinon zum Chinonanilid und Dianilidochinonanil führende.

Während bei der Chinonanilidbildung ein Mol. Chinon in das neue Mol. eintritt und zwei andere als Hydrochinon sich abspalten, tritt bei der Einwirkung der Nitrosobasen auf Anilin 1 Mol. des Nitrosokörpers in die neue Verbindung ein, während ein zweites Mol. abgehalten wird. O. Fischer

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. XX. 2479.
2) „ „ „ „ „ XXI. 682.
3) „ „ „ „ „ XX. 676.
4) „ „ „ „ „ XVIII. 788.

und E. Hepp haben experimentel nachgewiesen, dass sich die Nitrosokörper bei der Azopheninbildung beteiligen.

Die beiden Forscher fassen das Azophenin somit als Dianilidochinondianil auf. Man hat dann folgende Abkömmlinge des Chinons:

1) $C_6H_2 \begin{cases} O \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ O \end{cases}$ Chinonanilid.

2) $C_6H_2 \begin{cases} O \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ NC_8H_5 \end{cases}$ Dianilidobenzochinonantl.

3) $C_6H_2 \begin{cases} NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases}$ Dianilidochinondianil „Azophenin".

A. Blank[1]) hat thatsächlich Chinonanilid durch Schmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin in Azophenin übergeführt.

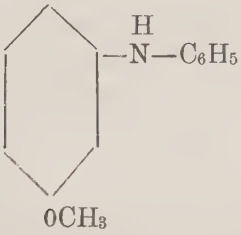
O. N. Witt hält das Azophenin für einen Azokörper, weil dasselbe mit Zinn und Salzsäure Anilin liefert. O. Fischer und E. Hepp fanden indess, dass das Azophenin auch ohne Reduktionsmittel durch conc. Säuren Anilin abspaltet. Nach Witt sind ferner keine Imidgruppen im Azophenin enthalten, weil dasselbe beim Erhitzen mit Essigsäurenanhydrid kein Acetylderivat bildet. O. Fischer und E. Hepp haben indess gefunden, dass die Einwirkung des Essigsäureanhydrids bei einer Temperatur von 180 ° erfolgt.

Ich erhielt nun aus einem Nitrosokörper und Anilin bei Gegenwart von salzsaurem Anilin direkt das Zwischenglied zwischen Chinonanilid und Azophenin, nämlich das Dianilidobenzochinonanil. Das Resultat dieser Untersuchung entspricht in jeder Beziehung den Anschauungen von O. Fischer und E. Hepp.

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. XXI. 683.

II.

Ueber m-Methoxydiphenylamin.



1 Mol. m-Oxydiphenylamin wurde in Methylalkohol gelöst, die berechnete Menge von Jodmethyl und methylalkoholische Lösung von Aetzkali zugegeben.

Schon in der Kälte tritt eine schwache Reaktion ein, die Lösung färbt sich dunkel und erwärmt sich. Ich erhitzte nun drei Stunden lang auf dem Wasserbade und goss dann die alkoholische Lösung in kaltes Wasser. Das gebildete m-Methoxydiphenylamin schied sich dadurch als braunes schweres Oel ab, welches nach und nach erstarrte. Den vorhandenen Methylalkohol dampfte ich auf dem Wasserbade ab.

Ich erhielt auf diese Weise eine schlechte Ausbeute, die beim Arbeiten mit conc. Lösungen sich nur wenig besserte. Der Grund dieser Erscheinung lag in der Leichtflüchtigkeit des Jodmethyls. Um diesem Uebelstande abzu-

helfen, versah ich den Rückflusskühler am hinteren Ende mit einem durchbohrten Kork, fügte eine gebogene Glasröhre ein und liess das untere Ende derselben unter Quecksilber tauchen. Ich arbeitete auf diese Weise unter einem gewissen Drucke. Die Ausbeute betrug indes nie über 70 ° der theoretischen.

Während des Reaktionsvorganges erfolgt die Abscheidung von Jodkalium, welches sich am Boden und an den Wänden des Glases festsetzt.

Die Trennung des m-Oxydiphenylaminmethyläthers von noch unverändertem m-Oxydiphenylamin gelingt vorzüglich, wenn man in die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes festes Aetzkali einträgt. Dadurch wird das m-Oxydiphenylamin in das Kaliumsalz übergeführt, welches in abs. Aether unlöslich ist. Aus dem Kaliumsalz lässt sich auch das m-Oxydiphenylamin wieder leicht gewinnen, indem man jenes durch Wasser zersetzt und in die wässrige Lösung Kohlensäure einleitet, das m-Oxydiphenylamin wird dadurch wieder ausgefällt.

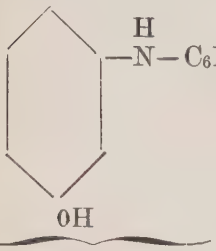
Die mit Aetzkali getrocknete Lösung des m-Methoxydiphenylamins ist noch stark braun gefärbt; die Entfärbung gelingt indessen leicht, wenn man die Lösung wiederholt mit fein pulverisierter Tierkohle behandelt.

Beim Abdampfen des Aethers bleibt das m-Methoxydiphenylamin als schweres, schwachrot gefärbtes Oel zurück, welches beim Reiben mit dem Glasstab sofort krystallinisch erstarrt.

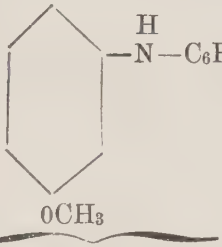
Der m-Oxydiphenylaminmethyläther krystallisiert aus Aether in feinen, schwach rosa gefärbten Nädelchen, welche rosettenförmig gruppiert sind. Aus abs. Alkohol wird derselbe in langen, schneeweissen, seidenglänzenden feinen Nadeln erhalten, welche gegen 72 ° schmelzen. Der Methyläther des m-Oxydiphenylamins ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser und Alkalien.

An der Luft erfolgt keine Veränderung des Produktes.

Der Reaktionsvorgang wird durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht:



+JCH3=HJ+



m-Oxydiphenylamin. m-Methoxydiphenylamin.

0,21 gr Substanz gaben bei der Verbrennung
0,6009 gr $C0_2$ entspr. 0,1639 gr C = 78,05 pCt.,
0,1312 gr H_20 entspr. 0,0145 gr H = 6,90 pCt.,
0,1977 gr Substanz gab 12,5 ccm mit Wasserdampf gesättigten Stickstoff bei 17 ° Cels. und 728 mm Barometerstand = 7,02 pCt.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N0$:	Gefunden:
C 78,38,	78,05,
H 6,53,	6,90,
N 7,04,	7,05.
0 8,05.	

Nitroso-m-methoxydiphenylamin.

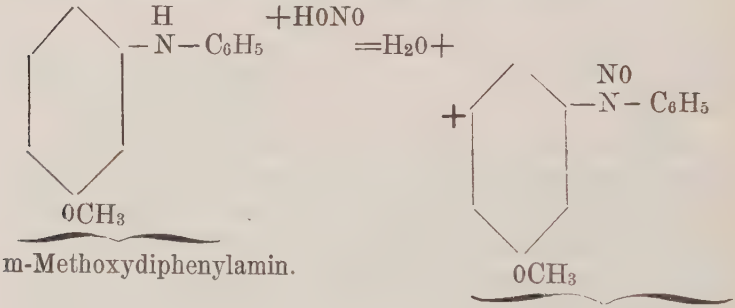
1 Gewichtsteil m-Methoxydiphenylamin wird in Alkohol gelöst und mit der nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Auf diese Lösung lässt man genau die berechnete Menge salpetrigsaures Natron, in viel Wasser (1 – 200) gelöst, langsam unter häufigem Schütteln einwirken. Bei dieser Operation scheidet sich das Nitrosamin als grünes Oel ab. Dasselbe wird mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether abdestilliert. Es hinterbleibt ein dunkelgrünes Oel, welches in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrt.

Das Nitrosamin ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Benzol und Ligroin. Die Verbindung verhält sich wie ein Nitrosamin; sie liefert mit

Phenol und Schwefelsäure die bekannte Liebermann'sche Reaktion.

Der Körper ist wenig beständig; durch Zutritt der Luft erfolgt in kurzer Zeit Zersetzung.

Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung



m-Methoxydiphenylamin.

Nitroso-m-methoxydiphenylamin.

0,1777 gr Substanz lieferten 20,2 ccm Stickstoff bei 18° Cels. und 738 mm Druck = 12,74 pCt.

Berechnet 12,28 pCt.

Acetyl-m-methoxydiphenylamin.

Zur Herstellung des acetylierten m-Methoxydiphenylamins wurde ein Gewichtsteil m-Methoxydiphenylamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid drei Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und mit diesem unter Zusatz von Alkali einige Tage in Berührung gelassen.

Das überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt sich unter Bildung von Essigsäure, resp. Natriumacetat. Die Acetylverbindung krystallisiert in feinen, sternförmig gruppierten Nadeln aus. Die Lösung wurde mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Das rückständige Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und dadurch in schönen weissen Nadeln erhalten.

Analyse:

0,1747 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4760 gr $C0_2$ entsprechend 0,1298 gr C = 74,30 pCt.

0,1005 gr H_20 = 0,0112 gr H = 6,39 pCt.

0,4378 gr Substanz lieferten 24 ccm Stickstoff bei 17 ° Cels. und 740 mm Luftdruck = 6,89 pCt.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$:	Gefunden:
C 74,69,	74,30,
H 6,22,	6,39,
N 5,81,	6,19.
0 13,28.	

m-Methoxymethyldiphenylamin und m-Methoxyäthyldiphenylamin.

Beim Erhitzen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade wirken Jodmethyl und Jodäthyl nicht auf m-Methoxydiphenylamin ein. Ich löste deshalb die Körper in wenig Holzgeist und erhitzte im geschlossenen Rohr eine Stunde auf 110 °. Die dadurch erhaltene stark gefärbte Lösung goss ich in Wasser, wodurch sich ein dunkelgefärbtes Oel abschied. Ich extrahierte mit Aether und erhielt dadurch eine petroleumartig fluorescierende Flüssigkeit.

Die Fluorescenz rührt von einer Verunreinigung her, da dieselbe vollständig verschwindet, wenn man die ätherische Lösung gut trocknet und wiederholt mit Tierkohle schüttelt.

Aus der ätherischen Lösung erhält man die methylierte Base als farbloses helles Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt. Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzin, schwerer in Ligroin. Die Base ist destillierbar, doch tritt hierbei eine schwache Zersetzung ein, infolgedessen sich das Destillat rot färbt.

0,2416 gr Substanz gaben bei der Analyse:

0,6956 gr $C0_2$ entsprechend 0,1897 g C = 78,51 pCt.,

0,1578 gr H_20 entsprechend 0,0175 gr H = 7,26 pCt.,

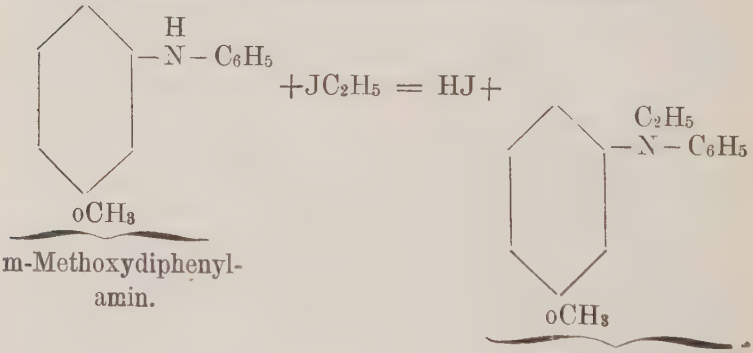
0,3484 gr Substanz lieferte 21 ccm Stickstoff bei 15 ° Cels. und 737 mm Barometerstand = 6,84 pCt.

Berechnet für $C_{14}H_{15}NO$:	Gefunden:
C 78,87,	78,51,
H 7,04,	7,26,
N 6,57,	6,84.
O 7,52.	

Das äthylierte m-Methoxydiphenylamin wird aus der ätherischen Lösung ebenfalls als helles farbloses Oel erhalten, welches nach langem Stehen unter Luftabschluss zu prismatischen Krystallen von niedrigem Schmelzpunkt erstarrt. Die Base destilliert ebenfalls nicht vollständig unzersetzt.

Die Lösungsverhältnisse sind dieselben, wie beim methylierten m-Methoxydiphenylamin.

Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:



m-Methoxydiphenylamin.

m-Methoxy-äthyldiphenylamin.

Analyse:

0,2132 gr gaben
0,6189 gr $C0_2$ entsprechend 0,1688 gr C = 79,18 pCt.,
0,1440 gr H_20 entspr. 0,0160 gr H = 7,51 pCt.,
0,4501 gr Substanz gab 25,4 ccm Stickstoff bei 18 ° Cels. und 736 mm Druck = 6,31 pCt.

Berechnet für $C_{15}H_{17}NO$:	Gefunden:
C 79,29,	79,18,
H 7,44,	7,51,
N 6,17,	6,31.
O 7,10.	

Bei dieser Reaktion bildete sich weder ein Jodwasserstoff-, noch ein Jodalkyladitionsprodukt, denn ich erhielt beim Eindampfen der wässrigen Lösung nach der Extraktion der Base keinen fassbaren Rückstand. Ich erhitzte nun 1 Mol. des methylierten m-Oxydiphenylamins mit zwei Mol. Jodmethyl, resp. Jodäthyl in wenig Holzgeist gelöst, einige Stunden bei 110 ° und schliesslich bei 140 °, hatte aber denselben negativen Erfolg.

Als ich die Phenylgruppe als Substituent in das m-Methoxydiphenylamin einführen wollte, und zu diesem Zwecke mit Benzylchlorid auf dem Wasserbade, dann unter Druck bei 100 °, 110 ° und 140 ° erhitzte, erzielte ich im ersteren Falle keine Einwirkung, während in den andern Fällen ein rot gefärbtes Oel resultierte, welches stark nach Benzylchlorid roch und nicht analysenrein zu bringen war.

Auch die Benzoylgruppe vermochte ich nicht substituierend einzuführen. Benzoylchlorid wirkt bei 140 ° im Druckrohr auf m-Methoxydiphenylamin nicht ein.

p. Nitroso-m-methoxydiphenylamin.

Im ersten Teile dieser Untersuchungen wurde gezeigt, dass das m-Oxymethyldiphenylamin in eleganter Weise in die p. Nitrosobase durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure überführbar ist. Anders sind die Verhältnisse beim m-Methoxydiphenylamin, indem bei diesem Körper nur zu leicht Verharzung eintritt. Ich erhielt das Chlorhydrat der p. Nitrosobase in dem einen Falle durch Einwirkung von 1 Gewichtsteil alkoholischer Salzsäure auf 1 Gewichtsteil m-Methoxydiphenilamin bei Gegenwart der berechneten Menge Amylnitrit unter sorgfältiger Kühlung in schönen, glänzenden, braunen Nädelchen, die sich als reines p. Nitroso-m-methoxy-

diphenylaminchlorhydrat erwiesen. Als Lösungsmittel wählte ich die vierfache Menge Alkohol. Ich wiederholte den Versuch unter den gleichen Bedingungen, doch nur in wenigen Fällen trat keine Verharzung ein.

Ich wählte einen Zusatz von abs. Aether, erhielt jedoch bei verschiedenen Concentrationen ebenfalls ein harziges Produkt.

Die Reaktion gelingt am besten, wenn man die Base in viel abs. Alkohol löst, zuerst Amylnitrit und dann nach und nach tropfenweise bei strenger Kühlung alkoholische Salzsäure zugibt. Das Chlorhydrat der p. Nitrosobase wird dann nicht mehr in braunen, sondern in stahlblauen glänzenden Nädelchen erhalten. Die Ausbeute ist in diesem Falle aber schlecht.

Das p. Nitroso-m-methoxydiphenylaminchlorhydrat enthält die Salzsäure fest gebunden; das Salz verändert sich an der Luft nicht und wird durch Wasser nur langsam zersetzt. In abs. Aether und in einem Gemisch von Alkohol und Aether tritt keine Lösung ein. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 175 °.

0,3020 gr Substanz gaben:
0,1688 gr AgCl entsprechend
0,0418 gr Cl = 13,84 pCt.

Gefunden 13,84 pCt.
Berechnet 13,42 pCt.

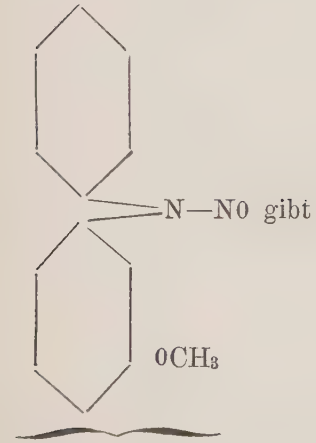
Um zur freien Base zu gelangen, trägt man das Chlorhydrat in verdünnte Sodalösung ein Die Nitrosobase scheidet sich dadurch in grünen Blättchen aus, welche man abfiltriert. Der Körper krystallisiert aus Aether in hellgrünen Nädelchen, aus Benzol in dunkelgrünen Blättchen. Die Nitrobase ist leicht löslich in abs. Alkohol, ziemlich schwer löslich in Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Den Schmelzpunkt des p. Nitroso-m-methoxydiphenylamins fand ich bei 150 °.

Analyse:
0,2312 gr Substanz gab:

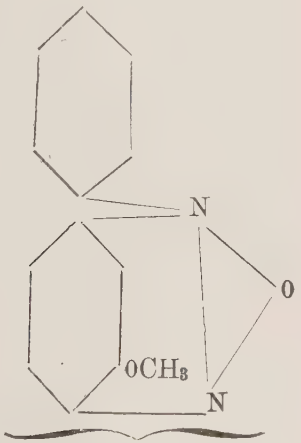
0,5815 gr $C0_2$ entspr. 0,1586 gr C = 68,60 pCt.,
0,1157 gr H_20 entspr. 0,0129 gr H = 5,58 pCt.,
0,2229 gr Substanz gab 25,4 ccm Stickstoff bei 18 ° und 736 mm Barometerstand = 12,74 pCt.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N0_2$:	Gefunden:
C 68,42,	68,60,
H 5,26,	5,58,
N 12,28,	12,74.
0 14,04.	

Umlagerungsweise:

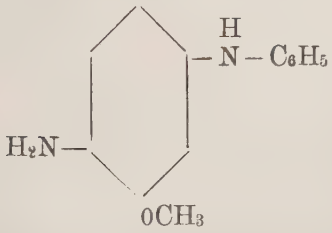


Nitroso-m-methoxy-diphenylamin.



p. Nitroso-m-methoxy-diphenylamin.

p. Amido-m-methoxydiphenylamin.



Zur Reduktion der p. Nitrosobase benutzte ich alkoholisches Schwefelammonium. Ich löste den Nitrosokörper in

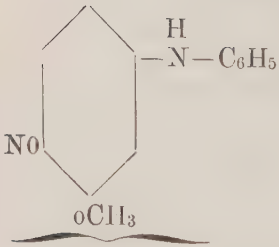
Alkohol, sättigte die Lösung mit Ammoniakgas und leitete Schwefelwasserstoff ein. Die intensiv grün gefärbte Lösung wurde in kurzer Zeit vollständig entfärbt. Beim Eingiessen der Lösung in heisses Wasser scheiden sich beim Erkalten feine weisse Nadeln aus. Um sie von beigemengtem Schwefel zu reinigen, werden sie in heissem stark verdünntem Alkohol gelöst und vom ungelösten Schwefel abfiltriert. Die Amidobase ist leicht löslich in Aether, verdünntem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt bei 96 °. Die Base färbt sich in Berührung mit Luft und Licht rasch grün und zuletzt schwarz.

Analyse:

0,3050 gr Substanz gab
0,8155 gr $C0_2$ entspr. 0,2224 gr C = 72,91 pCt.,
0,1836 gr H_20 entspr. 0,0204 gr H = 6,68 pCt.,
0,1300 gr Substanz gab 18 ccm Stickstoff bei 19 ° Cels. und 741 mm Barometerstand = 13,20 pCt.

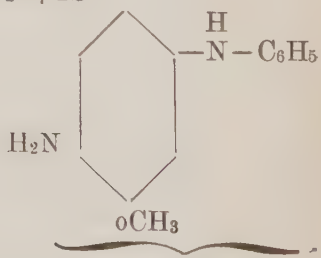
Berechnet für $C_{13}H_{14}N_20$:	Gefunden:
C 72,89,	72,91,
H 6,54,	6,68,
N 13,08,	13,20.
0 7,49.	

Reaktionsvorgang:



p. Nitroso-m-methoxy-diphenylamin.

$+2H_2S = H_20+2S$



p. Amido-m-methoxy-diphenylamin.

Azophenin.

Ich suchte aus p. Nitroso-m-methoxydiphenylamin ein Methyloxyazophenin zu erhalten und verfuhr dabei auf folgende Weise.

1 Gewichtsteil salzsaures p. Nitroso-m-methoxydiphenylamin, 1 Teil salzsaures Anilin und 4 Gewichtsteile Anilin wurden in einem Kölbchen etwa drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Krystallmasse war mit Anilin, Anilinchlorhydrat und Indulin durchsetzt. Ich behandelte zunächst mit heissem Wasser zur Entfernung des salzsauren Anilins, dann mit 50 pCt. und zuletzt mit abs. Alkohol zur Entfernung des Anilins und Indulins. Es hinterblieb ein dunkelgefärbter Körper, welcher durch Krystallisation aus Xylol oder Alkohol in braunen Nädelchen erhalten wurde, welche bei 240 ° schmolzen und mit Azophenin identisch waren. Der Körper gab mit conc. Schwefelsäure die für Azophenin so charakteristische violette Färbung. Azophenin ist nämlich eine schwache Base, welche nur mit conc. Säuren Salze bildet.

Analyse:

0,2306 gr Substanz gab
0,6937 gr $C0_2$ entspr. 0,1892 gr C = 82,04 pCt.,
0,1152 gr H_20 entspr. 0,0128 gr H = 5,53 pCt,
0,2440 gr Substanz gab 27,2 ccm Stickstoff bei 17 ° Cels. und 741 mm Barometerstand = 12,61 pCt.

Berechnet für $C_{30}H_{24}N_4$:	Gefunden:
C 81,81,	82,04,
H 5,45,	5,53,
N 12,73.	12,61.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der Königl. bayer. Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für die vielfache freundliche Unterstützung, welche er mir bei Ausführung dieser Arbeit zu teil werden liess, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Erlangen, im Januar 1891.